

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-113892

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/66  
C25D 11/24  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/64  
H01M 10/40

(21)Application number : 10-280898

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 02.10.1998

(72)Inventor : TAKEUCHI SAWAKO

## (54) ALUMINUM FOIL FOR CURRENT COLLECTOR FILM OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an aluminum foil for the current collector film of a lithium ion secondary battery and to provide its manufacturing method.

**SOLUTION:** Pits having the average pit diameter in the range of 0.05-0.10  $\mu\text{m}$  are formed at the average density of 100-500/ $\mu\text{m}^2$  on an aluminum foil for the current collector film of a lithium ion secondary battery. The aluminum foil is anode-oxidized to form an anodic oxide film on the surface, then the anodic oxide film is removed by phosphoric acid in the manufacturing method of the aluminum foil for the current collector film of the lithium ion secondary battery.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-113892  
(P2000-113892A)

(43)公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 4/66		H 0 1 M 4/66	A 5 H 0 1 4
C 2 5 D 11/24	3 0 2	C 2 5 D 11/24	3 0 2 5 H 0 1 7
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/04		4/04	A
4/64		4/64	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-280898

(22)出願日 平成10年10月2日(1998.10.2)

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 竹内 さわ子

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ  
アル株式会社総合研究所内

(74)代理人 100076679

弁理士 富田 和夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に平均ビット径:0.05~0.10μmの範囲内のビットが平均密度:100~500個/μm<sup>2</sup>で形成されているリチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔、アルミニウム箔を陽極酸化して表面に陽極酸化皮膜を形成し、ついで前記陽極酸化皮膜を磷酸により脱膜するリチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に平均ピット径：0.05～0.10  $\mu\text{m}$  の範囲内のピットが平均密度：100～500個/ $\mu\text{m}^2$  で形成されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔。

【請求項2】 表面に平均ピット径：0.05～0.10  $\mu\text{m}$  の範囲内のピットが平均密度：100～500個/ $\mu\text{m}^2$  で形成されているアルミニウム箔からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用集電体膜。

【請求項3】 請求項2記載の集電体膜を組み込んだリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 アルミニウム箔を陽極酸化して表面に陽極酸化皮膜を形成し、ついで前記陽極酸化皮膜を燐酸により脱膜することを特徴とするリチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウムイオン二次電池の電極を構成する集電体膜用アルミニウム箔およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、図1の斜視説明図に示されるように、リチウムイオン二次電池セルCは、正極集電体膜4および正極活物質膜2の積層体からなる正電極6と、負極集電体膜5および負極活物質膜3の積層体からなる負電極7と、前記正電極6と負電極7の間に挟んで積層した固体電解質セパレーター1とから構成されており、このリチウムイオン二次電池セルCを熱融着性樹脂層コートアルミ箔（図示せず）で挟んで熱融着させたり、巻いてパッケージすることによりリチウムイオン二次電池を作製している。

【0003】前記正電極6は、純A1製箔からなる正極集電体膜4の片面にコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムなどの正極活物質とバインダーを含むスラリーを塗布したのち乾燥して正極活物質膜2を形成することにより作製し、さらに負電極7は、純Cu製箔からなる負極集電体膜5の片面にカーボン粉末などの負極活物質とバインダーを含むスラリーを塗布したのち乾燥して負極活物質膜3を形成することにより作製する。

【0004】一方、固体電解質セパレーター1はポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマーにプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどを溶媒とし、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ などの塩を溶質とした電解液を含ませた薄板で構成されており、前記リチウムイオン二次電池セルCは前記固体電解質セパレーター1を前記正電極6と負電極7の間に挟んで積層させた構造となっている。

【0005】前記正極集電体膜4を構成する純A1製箔および負極集電体膜5を構成する純Cu製箔は、一般に、冷間圧延して作られるために、その表面が平滑であ

り、正極集電体膜4に対する正極活物質膜2の密着力および負極集電体膜5に対する負極活物質膜3の密着力はいずれも低い。特にリチウムイオン二次電池の容量を増大させるために正極活物質膜および負極活物質膜に含まれる活物質の量を増加させると、相対的にバインダー量が減少するため、正極集電体膜4に対する正極活物質膜2の密着力および負極集電体膜5に対する負極活物質膜3の密着力は一層減少し、この密着力が不足するとリチウムイオン二次電池は少ない充放電サイクル回数で放電容量が低下する。そのため、純A1製箔および純Cu製箔の表面をサンドブラストにより粗面化して正極集電体膜4に対する正極活物質膜2の密着力および負極集電体膜5に対する負極活物質膜3の密着力を向上させるなどの工夫も成されている（特開平9-22699号公報参照）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記サンドブラストにより表面を粗面化した純A1製箔からなる正極集電体膜4に対する正極活物質膜2の密着性およびサンドブラストにより表面を粗面化した純Cu製箔からなる負極集電体膜5に対する負極活物質膜3の密着性は確かに向上するものの、純A1製箔からなる正極集電体膜4に対する正極活物質膜2の密着性は今だ十分でなく、特に正極集電体膜4に対する正極活物質膜2の密着性の一層の改善が求められていた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、正極集電体膜に対する正極活物質膜の密着性を一層改善すべく研究を行っていたところ、純A1製箔を陽極酸化して表面に陽極酸化皮膜を形成し、ついで前記陽極酸化皮膜を燐酸により脱膜すると、表面に平均ピット径：0.05～0.10  $\mu\text{m}$  の範囲内のピットが平均密度：100～500個/ $\mu\text{m}^2$  で形成された純A1製箔が得られ、このピットを有する純A1製箔を正極集電体膜とし、この正極集電体膜の表面に正極活物質とバインダーを含むスラリーを塗布したのち乾燥して正極活物質膜を形成すると、正極集電体膜に対する正極活物質膜の密着性が一層向上する、という知見を得たのである。

【0008】この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、（1）表面に平均ピット径：0.05～0.10  $\mu\text{m}$  の範囲内のピットが平均密度：100～500個/ $\mu\text{m}^2$  で形成されているリチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔、（2）表面に平均ピット径：0.05～0.10  $\mu\text{m}$  の範囲内のピットが平均密度：100～500個/ $\mu\text{m}^2$  で形成されているアルミニウム箔からなるリチウムイオン二次電池用集電体膜、に特徴を有するものである。

【0009】前記（1）記載の表面に平均ピット径：0.05～0.10  $\mu\text{m}$  の範囲内のピットが平均密度：100～500個/ $\mu\text{m}^2$  で形成されているリチウムイ

オン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔は、純Al製箔を陽極酸化して表面に陽極酸化皮膜を形成し、ついで前記陽極酸化皮膜を燐酸により脱膜することにより作製することができる。したがってこの発明は、(3)アルミニウム箔を陽極酸化して表面に陽極酸化皮膜を形成し、ついで前記陽極酸化皮膜を燐酸により脱膜するリチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔の製造方法、に特徴を有するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】実施例1

厚さ：50 $\mu$ mの純Al箔を用意し、この純Al箔を温度：0℃の30%硫酸溶液に浸漬し、純Al箔に電流密度：3A/dm<sup>2</sup>で30分の直流を流すことにより陽極酸化処理を行って純Al箔の表面に多孔質な酸化皮膜を形成し、かかる陽極酸化処理を行った純Al箔を温度：30℃の燐酸中に30分間浸漬して酸化皮膜を脱膜することにより、表面に平均ピット径：0.08 $\mu$ mのピットが平均密度：300個/ $\mu$ m<sup>2</sup>形成されている本発明リチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔（以下、本発明Al箔という）を作製した。

【0011】一方、バインダーであるPVdF（ポリフッ化ビニリデン）にニッケル酸リチウムを通常よりも多い量の2モル/l混合してスラリーを作製し、このスラリーを前記本発明Al箔に塗布し、乾燥させて正極活物質膜を形成することにより正電極を作製した。得られた正電極の本発明Al箔から正極活物質膜を引き剥がす剥離試験をJIS-K6854（接着剤のはく離接着強さ試験方法）に規定される条件に従って行い、引き剥がすための引張力を測定したところ0.490kN/mであった。

【0012】従来例1

実施例1で用意した厚さ：50 $\mu$ mの純Al箔にサンドブラストを施すことにより表面の平均粗さRが2.5 $\mu$ mの従来リチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔（以下、従来Al箔という）を作製した。この従来Al箔に実施例1で作製したスラリーを塗布し、乾燥させて正極活物質膜を形成することにより正電極を作製し、得られた正電極の従来Al箔から正極活物質膜を引き剥がす剥離試験をJIS-K6854（接着剤のはく離接着強さ試験方法）に規定される条件に従って行い、引き剥がすための引張力を測定したところ0.1kN/mであった。

【0013】本発明Al箔から正極活物質膜を引き剥がすための引張力は、従来Al箔から正極活物質膜を引き剥がすための引張力よりも大であるところから、陽極酸化皮膜を脱膜して得られた本発明Al箔は、サンドブラストを施すことにより得られた従来Al箔に比べて正極活物質膜に対する密着性が優れていることが分かる。

【0014】実施例2

厚さ：120 $\mu$ mの寸法を有しプロピレンカーボネート

電解液を含むポリエチレンオキシドの多孔質ポリマー薄膜を固体電解質セパレーターとして用意した。さらに表面にサンドブラストを施した厚さ：50 $\mu$ mの純Cu箔の表面に、カーボン粉末：90重量%とバインダー（ポリフッ化ビニリデン）：10重量%を混合して得られたスラリーを塗布し、乾燥させて負極活物質膜を形成することにより負電極を作製した。

【0015】前記固体電解質セパレーターを実施例1で作製した正電極と前記負電極の間に挟んで積層させることにより図1に示されるようリチウムイオン二次電池セルを作製し、このリチウムイオン二次電池セルについて充放電サイクル数と放電容量を測定し、その結果をグラフに示したところ図2のIの曲線が得られた。

【0016】なお、図2のグラフは、リチウムイオン二次電池セルを5時間で4Vになるまで充電したのち5時間で2.7Vになるまで放電する条件の充放電を1サイクルとし、この充放電の繰り返し数を充放電サイクル数として横軸に取り、この時の放電容量を縦軸に取ったものである。

【0017】従来例2

実施例2で用意した固体電解質セパレーターおよび負電極、並びに従来例1で作製した正電極を積層させてリチウムイオン二次電池セルを作製し、このリチウムイオン二次電池セルについて充放電サイクル数と放電容量を測定し、その結果をグラフに示したところ図2のIIの曲線が得られた。曲線IIが途中で切れているのは放電容量が30%以下では電池として使用できないため、これ以上測定しても無意味であるという理由によるものである。

【0018】図2から明らかなように、本発明Al箔を使用して作製した正電極を組み込んだリチウムイオン二次電池セルは、充放電サイクル数が200回を越えても放電容量は95%以上を保持しているに対し、従来Al箔を使用して作製した正電極を組み込んだリチウムイオン二次電池セルは、充放電サイクル数が100回で放電容量が30%まで下がり、本発明Al箔は従来Al箔に比べてリチウムイオン二次電池の電極の正極集電体膜として格段に優れていることがわかる。

【0019】

【発明の効果】この発明によると、リチウムイオン二次電池の集電体に適用できる優れたアルミニウム箔およびその製造方法を提供することができるので従来よりも長期間使用可能なリチウムイオン二次電池を作製することができ、各種電気・電子産業の発展に大いに貢献し得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウムイオン二次電池セルの斜視説明図である。

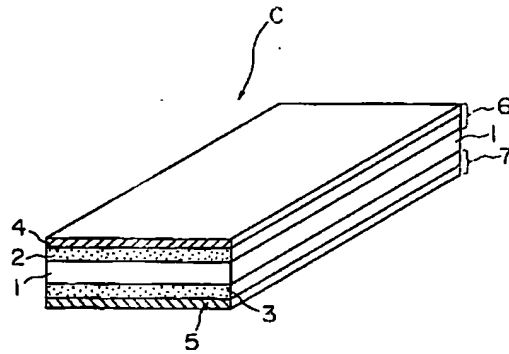
【図2】充放電サイクル数と放電容量の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

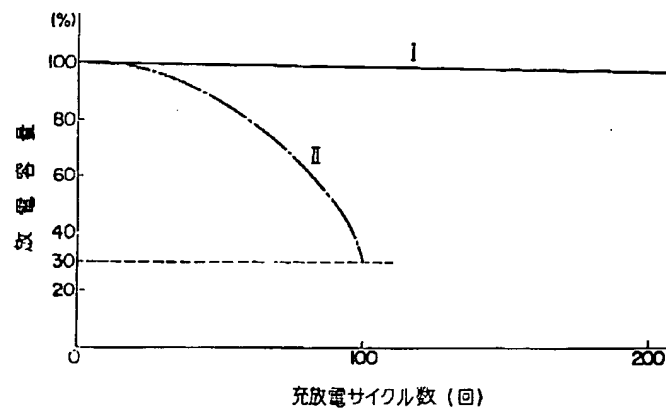
- 1 固体電解質セパレーター
- 2 正極活物質膜
- 3 負極活物質膜
- 4 正極集電体膜

- 5 負極集電体膜
- 6 正電極
- 7 負電極
- C リチウムイオン二次電池セル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

(参考)

Z

Fターム(参考) 5H014 AA04 BB11 CC04 EE05 HH00  
HH08  
5H017 AA03 BB16 CC01 DD01 EE05  
HH03 HH06  
5H029 AJ05 AK03 AL06 AM02 AM06  
AM16 BJ04 BJ12 CJ12 CJ14  
CJ25 DJ07 DJ14 EJ01 HJ06  
HJ08